# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年12月 1日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-401642

REC'D 1 5 JUL 2004

WIPO

[ST. 10/C]:

38

[JP2003-401642]

出 願 人
Applicant(s):

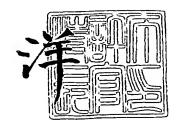
| FEスチール株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 7月 2日

1) (1)



特許願 【書類名】 【整理番号】 2003S01097 平成15年12月 1日 【提出日】 殿 特許庁長官 【あて先】 C23C 22/07 【国際特許分類】 B05D 7/14 C23C 22/17 C23C 22/83 【発明者】 J F Eスチール株式会社 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 【住所又は居所】 内 中丸裕樹 【氏名】 【発明者】 | FEスチール株式会社 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 【住所又は居所】 内 大塚 勇三 【氏名】 【発明者】 | FEスチール株式会社 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 【住所又は居所】 内 尾形 浩行 【氏名】 【発明者】 JFEスチール株式会社 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 【住所又は居所】 内 【氏名】 海野 茂 【発明者】 IFEスチール株式会社 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 【住所又は居所】 内 多田 千代子 【氏名】 【特許出願人】 【識別番号】 000001258 JFEスチール株式会社 【氏名又は名称】 【代理人】 【識別番号】 100080159 【弁理士】 【氏名又は名称】 渡辺 望稔 3864-4498 【電話番号】 【選任した代理人】 100090217 【識別番号】 【弁理士】 三和 晴子 【氏名又は名称】 3864-4498 【電話番号】 【先の出願に基づく優先権主張】 特願2002-347839 【出願番号】 平成14年11月29日 【出願日】

【手数料の表示】 【予納台帳番・

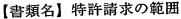
【予納台帳番号】 006910 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1 【物件名】 要約書 1 【包括委任状番号】 9712299



#### 【請求項1】

黒色化処理されたZn-Niめっき鋼板表面に、(a)金属イオン、(b)水溶性有機 樹脂、(c)水分散性有機樹脂、(d)グリコールウリル樹脂、および(e)酸が添加さ れた塗料組成物を塗布して形成された皮膜を有する黒色鋼板。

#### 【請求項2】

前記塗料組成物において、前記(c)水分散性有機樹脂の添加量は、前記(a)金属イ オン、前記(b)水溶性有機樹脂、前記(c)水分散性有機樹脂、前記(d)グリコール ウリル樹脂、および前記(e)酸の添加量を合計したときの総量に対して、40~80質 量%であることを特徴とする請求項1に記載の黒色鋼板。

#### 【請求項3】

前記(a)金属イオンがAlイオン、MgイオンおよびMnイオンからなる群から選ば れる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の黒色鋼板。

#### 【請求項4】

前記 (b) 水溶性有機樹脂が、カルボキシル基含有単量体の重合体の少なくとも 1 種お よび/またはカルボキシル基含有単量体とその他の重合性単量体との共重合体の少なくと も1種であることを特徴とする請求項1~請求項3のいずれかに記載の黒色鋼板。

#### 【請求項5】

前記(e)酸がリン酸、酢酸、硝酸、フッ化水素酸およびバナジン酸からなる群より選 ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1~請求項4のいずれかに記載の黒 色鋼板。

#### 【請求項6】

前記塗料組成物が、Alイオン、MgイオンおよびMnイオンからなる群から選ばれる 少なくとも1種の金属イオンの他に、さらにZn、Co、Ti、Sn、Ni、Fe、Zr 、Sr、Y、Nb、Cu、Ca、VおよびBaからなる群から選ばれる少なくとも1種の 金属のイオンが添加されることを特徴とする請求項1~請求項5のいずれかに記載の黒色 鋼板。

#### 【請求項7】

前記塗料組成物が、リン酸、酢酸、硝酸、フッ化水素酸およびバナジン酸からなる群よ り選ばれる少なくとも1種の酸の他に、さらに2価以上の金属に配位可能である有機酸が 添加されることを特徴とする請求項1~請求項6のいずれかに記載の黒色鋼板。

### 【書類名】明細書

【発明の名称】黒色鋼板

#### 【技術分野】

#### [0001]

本発明は黒色鋼板に関し、より詳しくは、クロムを含有しない塗料組成物を用いて、耐 食性に特に優れ、かつ黄色化・緑色化・白色化等の色調変化、低光沢化を引き起こさず、 耐傷つき性、耐指紋性および耐溶剤性、および電磁波シールド性にも優れた黒色鋼板に関 する。

#### 【背景技術】

#### [0002]

従来より、パソコン、複写機などの事務機、エアコンなどの家電製品、自動車部品、内 装建材等において、表面を黒色化処理した黒色鋼板が広く使用されている。黒色鋼板は亜 鉛系めっき鋼板表面に黒色塗料を塗布したり、Zn-Niめっき鋼板のめっき面を黒色化 処理(例えば、陽極電解、陰極処理、交番電解法、陽極酸化)して製造される場合がある 。しかし、前者の場合は下地を十分に隠蔽するために、膜厚を厚くする必要があり、プレ ス成形時に皮膜が破壊した場合に耐食性が劣るし、後者の場合は、黒色化処理までは光沢 がなく、また耐食性に劣るため、クロメート処理し、さらにクリヤー塗装を施したり、あ るいは樹脂/クロメート混合型塗料を塗布する必要があった。

#### [0003]

しかし、クロメート皮膜や樹脂/クロメート薬液を塗布して得た皮膜の場合は、耐食性 や塗装密着性に優れているものの、6価クロムを含有するので、クロメート被覆工程にお いて水質汚染防止法に規定される特別な排水処理を行う必要があり、コストアップになる 欠点を有していた。さらに、クロムイオンによる鋼板表面の色調が黄色、緑色に変化する ことを防止することは不可能であった。このため、鋼板、特に亜鉛系めっき鋼板の白錆の 発生を防止するために、クロムを用いない表面処理技術が求められ、例えば、下記のよう に数多く提案されている。

#### [0004]

(1) (a) 少なくとも 4 個のフッ素原子と、チタン、ジルコニウム等の少なくとも 1 個の元素とからなる陰イオン成分(例えば、( $\mathrm{Ti}\,\mathrm{F}_6{}^{2-}$ )で示されるフルオロチタン酸 )、(b)コバルト、マグネシウム等の陽イオン成分、(c) p H調節のための遊離酸、 および(d)有機樹脂を含有するが、クロムを含有しない組成物からなる金属の表面処理 方法(例えば、特許文献1)。

#### [0005]

(2) (a) 水酸基含有共重合体、(b) リン酸、および (c) 銅、コバルト、鉄、マ ンガン等の金属のリン酸塩を含有するが、クロムを含有しない金属の表面処理剤組成物( 例えば、特許文献2)。

#### [0006]

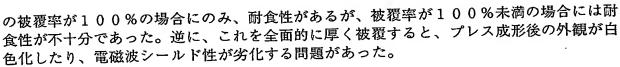
(3) (a) ポリヒドロキシエーテルセグメントと不飽和単量体の共重合体セグメント を有する樹脂、(b)リン酸、および(c)カルシウム、コバルト、鉄、マンガン、亜鉛 等の金属のリン酸塩を含有するが、クロムを含有しない表面処理剤組成物(例えば、特許 文献3)。

#### [0007]

(4) (a) マンガン、コバルト、亜鉛等の多価金属イオン、(b) フルオロ酸、リン 酸、酢酸等の酸、(c)シランカップリング剤、および(d)重合単位が2~50の水溶 性重合体を水性媒体に溶解した水性表面処理剤(例えば、特許文献4)。

#### [0008]

前記 (1) ~ (4) の方法において、金属板に十分な付着量の表面処理剤(塗料)を被 覆した場合、すなわち、十分な膜厚の皮膜を施した場合には、まずまずの耐食性が得られ るが、例えば、金属板の凸部などの一部が露出するような皮膜が施されていたり、膜厚が **薄過ぎる場合には、耐食性が極めて不十分であった。つまり、金属板に対する表面処理剤** 



### [0009]

さらに、前記(1)~(4)の従来技術は、いずれもリン酸塩を含むが、乾燥後の皮膜 中にリン酸化合物が固体として残留した場合、鋼板表面の色調、特に光沢度や白色度が著 しく変化するという問題を有している。

これらの問題を解決する手段として、黒色化処理されたZn-Niめっき鋼板に、金属 イオン、特定量の水溶性有機樹脂、水分散性有機樹脂および酸を含有する塗料組成物を塗 布して皮膜を形成する方法が提案された(特許文献 5)。この方法により、確かに、前記 問題点は解決されるものの、皮膜の硬化が不充分な場合には、アルコールなどの溶剤で表 面を拭うと変色する問題があった。

#### [0010]

【特許文献1】特開平5-195244号公報

【特許文献2】特開平9-241856号公報

【特許文献3】特開平11-50010号公報

【特許文献4】特開平11-106945号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 1-1 6 4 3 7 7 号公報

#### 【発明の開示】

# 【発明が解決しようとする課題】

#### $[0\ 0\ 1\ 1]$

本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、表面処理剤(塗料)の被覆工程および得 られた黒色鋼板の使用の際に特別な排水処理が不要で、従来の黒色鋼板が有する欠点を改 良し、耐食性に優れ、さらに黒色化処理後の鋼板表面の色調変化が少なく、光沢の低下が なく、かつ耐傷つき性、耐指紋性にも優れるとともに、耐溶剤性、および電磁波シールド 性にも優れた表面処理皮膜を有する黒色鋼板を提供することを目的とするものである。

## 【課題を解決するための手段】

#### [0012]

本発明者は、前記目的を達成するため、鋭意検討した結果、Zn-Niめっき鋼板の黒 色化処理表面に、クロムを含有しない水溶性有機樹脂、金属イオン、水分散性有機樹脂、 グリコールウリル樹脂および酸が添加された塗料組成物を塗布することによって、極薄い 皮膜を形成して、耐食性、耐傷つき性、耐指紋性、耐溶剤性、および電磁波シールド性を 改善し、しかも色調と光沢を確保できることを見い出し、本発明を完成するに至ったもの である。

#### [0013]

すなわち、本発明は、黒色化処理されたZn-Niめっき鋼板表面に、(a)金属イオ ン、(b)水溶性有機樹脂、(c)水分散性有機樹脂、(d)グリコールウリル樹脂、お よび(e)酸が添加された塗料組成物を塗布して形成された皮膜を有する黒色鋼板である

#### [0014]

好ましい本発明は、前記塗料組成物において、前記(c)水分散性有機樹脂の添加量は 、前記(a)金属イオン、前記(b)水溶性有機樹脂、前記(c)水分散性有機樹脂、前 記(d)グリコールウリル樹脂、および前記(e)酸の添加量を合計したときの総量に対 して、40~80質量%であることを特徴とする前記黒色鋼板である。

以下、特にことわらない場合の各添加成分量は、全添加成分(固形分量)に対する質量 %である。

# [0015]

また、好ましい本発明は、前記 (a) 金属イオンがA1イオン、MgイオンおよびMn イオンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属のイオンであることを特徴とする黒 色鍔板である。

[0016]

また、好ましい本発明は、前記(b)水溶性有機樹脂が、カルボキシル基含有単量体の 重合体の少なくとも1種および/またはカルボキシル基含有単量体とその他の重合性単量 体との共重合体の少なくとも1種であることを特徴とする黒色鋼板である。

[0017]

また、好ましい本発明は、前記(e)酸がリン酸、酢酸、硝酸、フッ化水素酸およびバ ナジン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする黒色鋼板である

[0018]

また、好ましい本発明は、前記塗料組成物が、Alイオン、MgイオンおよびMnイオ ンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属イオンの他に、さらにZn, Co, Ti , Sn, Ni, Fe, Zr, Sr, Y, Nb, Cu, Ca, VおよびBaからなる群から 選ばれる少なくとも1種の金属のイオンが添加されることを特徴とする黒色鋼板である。

[0019]

また、好ましい本発明は、前記塗料組成物が、リン酸、酢酸、硝酸、フッ化水素酸およ びバナジン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸の他に、さらに2価以上の金属 に配位可能である有機酸が添加されることを特徴とする黒色鋼板である。

#### 【発明の効果】

[0020]

本発明の黒色鋼板はクロムを含有しない、いわゆる無公害のノンクロメート表面処理鋼 板であり、特に耐食性、色調、光沢、耐曲げ性、耐ブロッキング性、耐傷つき性、耐指紋 性、耐溶剤性および電磁波シールド性に優れた黒色鋼板である。

【発明を実施するための最良の形態】

[0021]

以下、本発明の黒色鋼板について、詳細に説明する。

本発明においては、(b)水溶性有機樹脂、(c)水分散性有機樹脂、(d)グリコー ルウリル樹脂、(a)金属イオンおよび(e)酸が添加された塗料組成物を、黒色化処理 されたZn-Niめっき鋼板表面に塗布することにより、該めっき層の上に、耐食性、耐 傷つき性、耐指紋性が良好で、色調に優れるとともに、耐溶剤性、電磁波シールド性にも 優れた皮膜が形成される。

[0022]

このような皮膜は塗料組成物に、(b)水溶性有機樹脂、(c)水分散性有機樹脂、( d) グリコールウリル樹脂および (e) 酸に、 (a) 金属イオン、好ましくは、特定の複 数の金属イオンおよび特定の酸を配合させた結果、該金属イオンが水溶性有機樹脂、めっ き層と反応して形成されたものである。

Zn-Niめっき鋼板の黒色化処理には、陽極電解処理、陰極処理、交番電解処理、陽 極酸化があり、特に、陽極電解処理は低コストで、良好な黒色度が得られるので、好まし

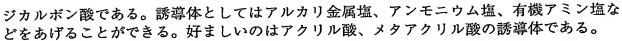
[0023]

本発明において、塗料組成物に(b)水溶性有機樹脂が添加されることにより、めっき 層表面の微細な凹凸中に水溶性有機樹脂が入り込み、優れた耐食性が得られる。

本発明の塗料組成物に添加される(b)水溶性有機樹脂は、水溶性有機樹脂であればよ いが、特にカルボキシル基含有単量体の重合体、カルボキシル基含有単量体とその他の重 合性単量体との共重合体から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。すなわち、 重合体の少なくとも1種、共重合体の少なくとも1種、重合体の少なくとも1種と共重合 体の少なくとも1種の混合体である。

[0024]

カルボキシル基含有単量体としては、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸とその誘導 体をあげることができる。エチレン性不飽和カルボン酸は、例えば、アクリル酸、メタア クリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などの



#### [0025]

カルボキシル基含有重合体と共重合する単量体は、水酸基含有単量体、各種のアクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、芳香族ビニル化合物、ビニルエステル化合物、その他のビニル化合物などであり、スルフォン酸基含有ビニル化合物、リン酸基含有ビニル化合物なども使用できる。好適な単量体は、スチレン、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸メチルなどのメタアクリル酸エステル類などである。

#### [0026]

また、カルボキシル基含有単量体を、(メタ)アクリル酸エステルの(共)重合体、エポキシ樹脂、エステル変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂などに共重合または付加したものを配合することができる。

#### [0027]

カルボキシル基含有単量体とその他の重合性単量体との共重合体の場合、カルボキシル 基含有単量体の含有量が全共重合体の 0.5 質量%以上であるのが好ましい。カルボキシ ル基含有単量体が 0.5 質量%以上であると、皮膜の緻密性が増大するため、耐食性が向 トする。

また重合体または共重合体の質量平均分子量は特に限定されないが、1万~数十万程度 である。

#### [0028]

本発明の塗料組成物に添加される(b)水溶性有機樹脂の、塗料組成物中に占める添加量(質量%)、すなわち、(b)水溶性有機樹脂/  $\{(a)\}$  金属イオン+ (b)水溶性有機樹脂+  $\{(a)\}$  水分散性有機樹脂+  $\{(a)\}$  グリコールウリル樹脂+  $\{(a)\}$  で示される添加量は、 $\{(a)\}$  2 0 質量%であることが好ましい。 $\{(a)\}$  2 0 質量%未満であると十分な耐食性が得られなくなる傾向があり、 $\{(a)\}$  2 0 質量%を超えると、塗料組成物全体の $\{(a)\}$  低下してしまい、適切な値に調整することが困難となる傾向がある。該添加量は $\{(a)\}$  2 0 質量%であるのが好ましく、 $\{(a)\}$  3  $\{(a)\}$  2 0 質量%であるのが特に好ましい。

また、塗料組成物に前記(a)金属イオン、(b)水溶性有機樹脂、(c)水分散性有機樹脂、(d)グリコールウリル樹脂および(e)酸以外の成分を含有する場合は、これら成分以外の成分を合わせた合計量に対する(b)水溶性有機樹脂の添加量が前記範囲であるのが好ましい。

#### [0029]

本発明において塗料組成物に、 (c) 水分散性有機樹脂が添加されることにより、塗料 組成物の塗布による色調変化と低光沢化の防止を可能にする。

#### [0030]

本発明の塗料組成物に添加される(c)水分散性有機樹脂は水分散性有機樹脂であればよいが、特に、後述する塗料組成物の適切な-p-H域において安定に分散することができる有機樹脂が好ましい。例えば、ポリエステル系、アクリル系、ウレタン系の従来の金属材料の表面処理に使用されていたものが挙げられる。これらは2種以上併用することもできる。

#### [0031]

また、(c) 水分散性有機樹脂の平均粒径は $1 \mu$  m以下であるのが好ましい。平均粒径が  $1 \mu$  mを超えると、水分散性有機樹脂が乾燥し、成膜した後でも、皮膜表面に凹凸が残存し、光沢度が低下するためである。ここで平均粒径は、レーザ回折式粒度計で測定される累積度数が体積分率で 50%となる粒径をいう。

(c) 水分散性有機樹脂のガラス転移温度(Tg)は $20\sim100$  Cであるのが好ましい。Tgが20 C未満であると、皮膜を乾燥させた後でも耐ブロッキング性に劣るし、Tgが100 Cを超えると、加工時の鋼板変形に皮膜が追従せずに皮膜破壊が起こり、加工後耐食性が劣化するためである。

#### [0032]

塗料組成物中に添加される (c) 水分散性有機樹脂の添加量(質量%)、すなわち、( c) 水分散性有機樹脂/ - (a) 金属イオン+ (b) 水溶性有機樹脂+ (c) 水分散性有 機樹脂+ (d) グリコールウリル樹脂+ (e) 酸 で示される添加量は、40~80質量 %であることが好ましい。40質量%未満であると、塗料組成物の塗布による色調変化が 生じる傾向にあり、逆に80質量%を超えると耐食性が低下する傾向にある。該添加量は 45~70質量%であるのが好ましく、50~60質量%であるのが特に好ましい。

また、塗料組成物に前記(a)金属イオン、(b)水溶性有機樹脂、(c) 水分散性 有機樹脂、(d)グリコールウリル樹脂および(e)酸以外の成分を含有する場合は、こ れら成分以外の成分を合わせた合計量に対する(c)水分散性有機樹脂の添加量が前記範 囲であるのが好ましい。

#### [0033]

本発明において塗料組成物に、(d)グリコールウリル樹脂が添加されることにより、 耐溶剤性が向上する。グリコールウリル樹脂は、グリコールウリルの1-, 3-, 4-, 6-のアミノ基の全部または一部に、メチロール、ブチロールなどが付加した誘導体、メ チル化、メチル/エチル化、ブチル化などのアルキルエーテル化誘導体、メチロール基な どを介して縮合してなるオリゴマー、およびそれらのアルキル誘導体を言う。好適なのは テトラメチロール化グリコーリウリルとそのオリゴマーである。

塗料組成物中に添加される(d)グリコールウリル樹脂添加量(質量%)、すなわち、 (d) グリコールウリル樹脂/ { (a) 金属イオン+ (b) 水溶性有機樹脂+ (c) 水分 散性有機樹脂+ (d) グリコールウリル樹脂+ (e) 酸 で示される添加量は1~40質 量%であることが好ましく、10~30質量%であることが特に好ましい。前記範囲未満 であると、耐溶剤性が不充分となり、前記範囲を超えると、皮膜が脆くなり、耐食性が劣 化する傾向にある。

また、塗料組成物に前記(a)金属イオン、(b)水溶性有機樹脂、(c)水分散性有 機樹脂、(d)グリコールウリル樹脂および(e)酸以外の成分を含有する場合は、これ ら成分以外の成分を合わせた合計量に対する(d)グリコールウリル樹脂の添加量が前記 範囲であるのが好ましい。

#### [0034]

本発明において、塗料組成物に(a)金属イオンが添加されることにより、めっき層表 面に緻密な金属塩層が形成され、表面を不働態化し、優れた耐食性が得られる。このため 皮膜を薄膜化することが可能となり、導電性に劣る有機樹脂分を少なくすることができる ために、電磁波シールド性が向上する。

本発明の塗料組成物に添加される (a) 金属イオンは、金属イオンであればよいが、特 KAl, Mg, Mn, Zn, Co, Ti, Sn, Ni, Fe, Zr, Sr, Y, Nb, C u、Ca、V、Baなどの金属のイオンであることが好ましい。さらに好ましいのはAl イオン、MgイオンおよびMnイオンからなる群から選ばれる少なくとも1種であること が好ましい。この3種の金属イオンが好ましいのは、皮膜形成時に、広いpH領域での疑 似架橋反応を生じさせることが可能で、緻密な皮膜となり、薄くても十分な耐食性が得ら れると同時に、優れた耐傷つき性、耐指紋性などが得られ、金属イオンとして該3種を含 まない場合に比べて、飛躍的に耐食性が向上するためである。特に、カルボキシル基含有 有機樹脂との組合せによって、さらにその効果が増大する。

#### [0035]

金属イオンとして、A1イオン、MgイオンおよびMnイオンの3種からなる群から選 ばれる少なくとも1種の金属イオンに、さらにZn、Co、Ti、Sn、Ni、Fe、Z r、Sr、Y、Nb、Cu、Ca、VおよびBaからなる群より選ばれる少なくとも1種 の金属のイオンが添加されることが好ましい。より好ましいのは、Alイオン、Mgイオ ン、およびMnイオンに、Znイオンをさらに添加した場合であり、上述したA1イオン 、Mgイオン、Mnイオンを含む場合よりも、さらに優れた耐食性が得られる。

#### [0036]

前記金属イオンは、リン酸塩、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、フッ化物などの塩、

または酸化物、水酸化物、金属を溶解して供給される。好ましいのは、A 1、Mg、Mnのリン酸塩、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、水酸化物、Znのリン酸塩、酢酸塩の水溶液で供給することである。これらの金属塩などを構成する酸は、本発明の塗料組成物の成分の一つである(e)酸の供給源ともなり得る。

#### [0037]

塗料組成物に添加される (a) 金属イオンの添加量(質量%)、すなわち、 (a) 金属イオン/  $\{(a)$  金属イオン+ (b) 水溶性有機樹脂+ (c) 水分散性有機樹脂+ (d) グリコールウリル樹脂+ (e) 酸 は、 $0.1\sim50$  質量%が好ましく、 $0.1\sim20$  質量%が特に好ましい。0.1 質量%未満では、耐食性が劣る傾向にあり、50 質量%を超えると溶接性が劣化する傾向がある。金属塩を複数使用する場合は、各金属塩は $0.5\sim40$  質量%の範囲とするのが好ましい。

また、塗料組成物に前記(a)金属イオン、(b)水溶性有機樹脂、(c)水分散性有機樹脂、(d)グリコールウリル樹脂および(e)酸以外の成分を含有する場合は、これら成分以外の成分を合わせた合計量に対する(a)金属イオンの添加量が前記範囲であるのが好ましい。

#### [0038]

本発明において塗料組成物に(e)酸が添加されることにより、黒色化処理後の鋼板の表面をエッチングし、塗料組成物によって形成される皮膜の鋼板との密着性をさらに向上させ、皮膜剥離を防止し、耐食性を向上させる。また、塗料組成物のpHを適切な値に調整する作用も有する。本発明の塗料組成物に添加される(e)酸は、酸であればよいが、特に、リン酸、酢酸、硝酸、フッ化水素酸およびバナジン酸から選ばれる少なくとも1種であるのが好ましい。酸は前記したように、金属塩として供給してもよい。

本発明塗料組成物として、適切なpHは1.  $0\sim6$ . 5 である。pH1. 0 未満では塗料組成物を塗布した際にめっき層が激しく溶解してしまい、耐食性を損う傾向にある。pH6. 5 超では、塗料組成物が不安定となり、沈殿を生成してしまうことがある。好ましくはpH4.  $0\sim6$ . 0 であり、より好ましくはpH4.  $5\sim5$ . 5 である。

#### [0039]

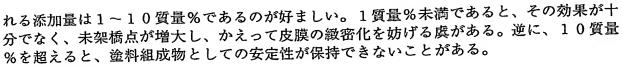
塗料組成物に添加される(e)酸の添加量は特に限定されないが、塗料組成物中に占める添加量(質量%)、すなわち、(e)酸/{(a)金属イオン+(b)水溶性有機樹脂+(c)水分散性有機樹脂+(d)グリコールウリル樹脂+(e)酸⟩で示される添加量は、1~20質量%、好ましくは5~15質量%である。1質量%未満であると、pHを適切な値に調整することができないので、黒色化処理後の鋼板のエッチングが不十分になり、耐食性が低下する傾向にある。逆に、20質量%を超えると、黒色化処理後の鋼板の溶解が早過ぎ、表面に外観むらが生じる傾向がある。

また、塗料組成物に前記(a)金属イオン、(b)水溶性有機樹脂、(c)水分散性有機樹脂、(d)グリコールウリル樹脂および(e)酸以外の成分を含有する場合は、これら成分以外の成分を合わせた合計量に対する(e)酸の添加量が前記範囲であるのが好ましい。

#### [0040]

本発明は、(a) 金属イオン、(d) グリコールウリル樹脂、(e) 酸を適切に組み合わせて耐食性を向上させたので、皮膜厚みを薄くすることが可能となり、有機樹脂分を少なくすることができ、電磁波シールド性が向上する。

また、酸として 2 価以上の金属に配位可能である(f)有機酸も使用される。特に前記例示した 5 種の酸に、該有機酸の少なくとも 1 種を、さらに併用させると、形成される皮膜の耐食性がさらに向上する。該有機酸は、黒色化処理後の鋼板のエッチングを促進する上、金属イオンに配位し、皮膜をより緻密にする。(f)有機酸としては、例えば、オキサル酢酸、トリカルバリル酸、クエン酸、イソクエン酸、コハク酸、リンゴ酸、グルタル酸などをあげることができる。該有機酸の添加量は特に限定されないが、塗料組成物中に占める添加量、すなわち(f)有機酸/  $\{(a)\}$  金属イオン+  $\{(b)\}$  水溶性有機樹脂+  $\{(a)\}$  グリコールウリル樹脂+  $\{(a)\}$  で示さ



### [0041]

本発明においては皮膜の緻密性を上げるため、塗料組成物に金属酸化物を添加すること ができる。金属酸化物は、SiO2、MgO、ZrO2、Al2O3、SnO2、Sb2 O3 、Fe2 O3およびFe3 O4 からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが 好ましい。

金属酸化物は、従来金属材料を表面処理する際の塗料組成物に添加されている量と同程 度使用すれば十分な効果を発揮することができる。

本発明の塗料組成物に、その他の性能を付与するためにワックスやその他の通常使用さ れる各種添加剤を含有させてもよい。

#### [0043]

本発明の塗料組成物は水性媒体に溶解ないし分散して使用される。水性媒体は、水また は水と混合可能な有機溶剤または無機溶剤との混合媒体である。混合媒体の混合比率は特 に制限されない。有機溶剤としては、ブチルセロソルブが好ましい。該溶液ないし分散液 は前述した添加成分の添加濃度が5~40質量%、好ましくは10~30質量%に調整す ることが好ましい。

#### [0044]

本発明の黒色鋼板を製造するためには、Zn-Niめっき表面を黒色化処理した鋼板の 上に、前記した塗料組成物を、塗布し、リンガーロール等で押圧し、好ましくは加熱する ことにより乾燥して、皮膜を形成させる。該塗料組成物を塗布するには、ロールコート、 スプレー塗装、刷毛塗り、浸漬塗装、カーテンフローなどの方法を用いることもできる。

#### [0045]

形成される皮膜の膜厚は  $0.1\sim3.0~\mu\,\mathrm{m}$  (皮膜形成後) であるのが好ましく、より 好ましいのは  $0.5 \sim 1.5 \mu m$  (皮膜形成後) である。  $0.1 \mu m$ 未満であると、皮膜 が黒色化処理後の鋼板を被覆しきれず、耐食性が劣化する傾向にある。逆に、3.0μm を超えると、プレス成形後、外観が白色化するまたは曲げ部に塗膜クラックが発生する、 および電磁波シールド性が劣化する傾向がある。

尚、本発明の電磁波シールド性は、好ましくは図1に示すような漏洩ノイズを測定する ことで評価する。

板厚2mmのアルミ板により成型した外形100mm×100mm×100mmのAl 製筐体3の中に、発振源として20MHzのクロック4を置き、20~1000MHzの 高周波を20MHz毎に出力する。

Al製筐体3上面は100mm×100mmの開口となっていて、側面側に20mmの フチ5を突き出し、試料の評価面と接触するAl製筺体の上面が、外形140mm×14 0 mm、幅 2 0 mmの額縁状になるようにする。試料 1 (板厚約 0. 7 mm) は 1 4 0 m m×140mmに切り出し、評価面2を下面としてA1製筐体3の上面に接して載置する 。そして試料1には垂直下方向へ1kgの一定圧力をかける。ここで評価面2は試料1の 片方の平面で、本発明の塗料組成物を塗布した面である。

このようにAl製筐体3と試料1が接触している額縁状の合わせ目から漏洩してくる電 磁波を、直径30mmのループアンテナ6で、フチ5から50mmの位置で受信し、25 d Bのプリアンプ7で増幅したのち、スペクトラムアナライザー (アドバンテスト (株) 製R3162) 8を用いて分析する。

#### 【実施例】

#### [0047]

以下、実施例に基づいて本発明を詳しく説明する。

#### [例1~29]

下記Zn-Niめっき網板を黒色化処理した網板A-Cに、下記の水溶性有機樹脂A-D、5種の金属塩(金属イオンパターン<math>A-I)、酸A-E、有機酸A-C、水分散性有機樹脂A-C、およびグリコールウリル樹脂A-Dを、第1表に記載した割合で脱イオン水に添加し混合して得られた水性塗料組成物(全添加濃度:20質量%)をロールコート塗布し、15秒で網板温度が170 Cとなるように加熱して乾燥・硬化させて、所定の膜厚の皮膜を形成させ、黒色網板の試験片を作製した。

#### [0048]

#### 黒色鋼板A~C:

板A: 陽極電解処理網板(板厚:0.7mm)

板B: 陰極処理鋼板(板厚:0.7mm)

板C: 交番電解処理鋼板(板厚:0.7mm)

#### [0049]

#### 水溶性有機樹脂A~D:

樹脂A~Dの数値は共重合体の重合単位の質量比率である。

樹脂A: アクリル酸/マレイン酸=90/10 (質量平均分子量2万)

樹脂B: アクリル酸/イタコン酸=70/30 (質量平均分子量1.5万)

樹脂C: メタアクリル酸/イタコン酸=60/40 (質量平均分子量2.5万)

樹脂D: メタアクリル酸ブチル/アクリル酸/2HBA=20/40/40(質量平

### 均分子量:3万)

2 HBAはアクリル酸2-ヒドロキシブチルである。

#### [0050]

グリコールウリル樹脂A~D

樹脂A: 完全ブチル化グリコールウリル樹脂 ("サイメル1170"、三井サイテック株式会社製)

樹脂B: メチル/エチル混合アルキル化グリコールウリル樹脂 ("サイメル1171、三井サイテック株式会社製)

樹脂C: テトラメチロール化グリコールウリル樹脂("サイメル1172"、三井サイテック株式会社製)

樹脂D: 完全メチル化グリコールウリル樹脂 ("サイメル1174、三井サイテック株式会社製)

#### [0051]

#### 金属イオンA~I:

パターンの数値は金属イオンの質量比率である。ここでMet Mg、Mn、Al以外にもう1種の金属を用いる場合の金属イオン種、<math>Mei、Mei Mg, Mn、Al以外にさらに2種の金属を用いる場合の金属イオン種を示す。

パターンA:  $M g^{2+}/M n^{2+}/A l^{3+}/M e^{n+}=1/1/1/0$ 

パターンB:  $M g^{2+}/M n^{2+}/A l^{3+}/M e^{n+}=1/1/1/1$ 

パターンC:  $M g^{2+}/M n^{2+}/A l^{3+}/M e^{n+}=2/1/1/1$ 

 $Mg^{2+}/Mn^{2+}/Al^{3+}/Me_1^{n+}/Me_2^{n+}=1/1/1/1/1$ 

パターンE:  $Mg^{2+}/Mn^{2+}/Al^{3+}/Me_1^{n+}/Me_2^{n+}=2/1/1/1/1$ 

パターンF:  $M g^{2+}/M n^{2+}/A l^{3+}/M e^{n+}=1/1/0/0$ 

パターンG:  $Mg^{2+}/Mn^{2+}/Al^{3+}/Me_1^{n+}/Me_2^{n+}=0/1/0/1/1$ 

 $Mg^{2+}/Mn^{2+}/Al^{3+}/Me^{n+}=0/0/0/1$ 

パターン I :  $M g^{2+}/M n^{2+}/A l^{3+}/M e^{n+} = 0/0/1/1$ 

## [0052]

#### 金属塩:

塩A: 酢酸塩 塩P: リン酸塩 塩C: 炭酸塩 塩N: 硝酸塩 H: 水酸化物

[0053]

#### 酸の種類

A: リン酸

B: 酢酸

C: フッ化水素酸

D: 硝酸

E: バナジン酸

[0054]

#### 有機酸A~C:

有機酸A: トリカルバリル酸

有機酸B: クエン酸 有機酸C: コハク酸

[0055]

#### 水分散性有機樹脂A~C:

エマルジョンA: アクリルエマルジョン

エマルジョンB: ポリエステルエマルジョン

エマルジョンC: ウレタン-エポキシエマルジョン

#### [0056]

各試験片について下記の特性(平面部耐食性、色調変化、光沢値、耐ブロッキング性、 耐曲げ性、耐指紋性、耐傷つき性、耐溶剤性、および電磁波シールド性)を下記の試験方 法に従って評価した。

### <平板部耐食性>

試験片を50mm×100mmの大きさに剪断後、端面部をシールし、JIS Z 371-2000 中性塩水噴霧試験に準拠した塩水噴霧試験を48時間行なった後の白 錆発生面積率を、下記の評価基準に従って評価した。結果を第2表に示した。

5%以下 O:

5%超 10%以下

10%超 20%以下

×: 20%超

#### [0057]

#### <色調変化>

鋼板表面に、塗料組成物を塗布する前後の色調(L\*)の変化(ΔL\*)を分光式色差 計("SQ2000":日本電色株式会社製)を用いて測定し、下記の評価基準に従って 評価した。結果を第2表に示した。

◎: △L\*が20未満

ΔL\*が20以上 25以下

ン・ △□\*が25超

#### [0058]

#### <光沢値>

試験片のJIS K 5600-4-7:1999に規定される60度鏡面光沢度を分 光式色差計 ("SQ2000":日本電色株式会社製)を用いて測定し、下記の評価基準 に従って評価した。結果を第2表に示した。

◎: 鏡面光沢度 10%超 30%以下

鏡面光沢度 5%超 10%以下  $\Delta$ :

鏡面光沢度 5%以下  $\times$ :

### [0059]

<耐プロッキング性>

皮膜面同士を内側にして重ね合わせた2枚の試験片を、2.94×10<sup>5</sup> N·mのトル クで締めつけた状態で、40℃の恒温槽に6時間浸漬した。試験片を剥がし、剥がした際

出証特2004-3057442

の粘着状況により酎ブロッキング性を3段階評価した。結果を第2表に示した。

◎: 粘着なし (試験片の自重により剥離)

△: 若干粘着あり (試験片の自重により剥離しないが、容易に引き剥がし可能)

×: 粘着あり (剥離困難)

[0060]

<耐曲げ性>

試験片を100mm×20mmに剪断後、JIS Z 2248-1996に準拠した 180°に折曲げる0丁曲げを実施し、曲げ部外側を実体顕微鏡(倍率20倍)により1 視野を観察し、皮膜のクラックの有無について評価した。結果を第2表に示した。

◎: クラックなし

クラック若干あり(幅方向でクラック面積20%未満)  $\triangle$ :

クラック発生大(幅方向でクラック面積20%以上)

[0061]

< 耐指紋性>

試験片に白色ワセリンを塗布前後の色調(L値、a値、b値)の変化を分光式色差計( "SQ2000":日本電色社製)を用いて測定し、JIS Z 8730-2002に 準拠して下記式で示される Δ E で評価し、結果を第2表に示した。

◎: △Eが1以下

○: △Eが1超 2以下

Δ: ΔΕが2超 3以下

×: ΔEが3超

[0062]

【数1】

# $\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$

[0063]

<耐傷つき性>

試験片 (20mm×200mm) について、荷重9.8MPa、摺動速度20mm/秒 、摺動温度25℃の条件で摺動試験を行い、実体顕微鏡(倍率:10倍)で観察した。結 果を第2表に示した。

◎: 傷つきなし (巾方向で傷つき面積5%未満)

〇: 傷つき多め(巾方向で傷つき面積5%以上 20%未満)

×: 傷つき多い (巾方向で傷つき面積20%以上)

[0064]

<耐溶剤性>

金属部の重さ500gのハンマーにエタノールを染み込ませたガーゼを巻きつけ、試験 片の表面をストローク50㎜ 毎秒1往復で100回こする処理を行った。処理の前後で の試験片表面に樹脂量を蛍光X線によるC(炭素)カウントから測定し、その変化を調べ た。結果を第2表に示した。

測定装置: 理学電機株式会社製 3270型蛍光X線分析装置

操作前のCカウント: B (kcps) 操作後のCカウント: A (kcps)

判定: A/B>0.8: ◎ 合格 A/B≤0.8: × 不合格

[0065]

<電磁波シールド性>

電磁波シールド性は、図1に示す装置を用いて試料材の評価面の漏洩ノイズをスペクト ラムアナライザーで測定し、図2~図4に示すようなチャートを得た。

実施例および比較例の評価は、周波数20MHzから1000MHzまで20MHzご

とに、バックグラウンドから3dB以上差があったピーク値を読み取り、下記式2にて換算した値をノイズ評価値(I)とした。

 $I = 10 \log (10^{0 \cdot 1 d^{1}} + 10^{0 \cdot 1 d^{2}} + \cdots + 10^{0 \cdot 1 d^{n}}) \cdots$ 式 2

n:ピーク値がバックグラウンドから3dB以上差のあったピークの数

d1、d2、・・・dn:ピーク値とバックグラウンドの差(3dB以上であったものに限る)

評価基準として、現時点では高度な電磁波シールド性を要求される用途に最適であると考えられ、実用されている材料であるところの電気めっきぶりき(すずめっき付着量 2.8 g/m²)を試験片とした場合の測定例を図 3 に、実施例 8 の測定例を図 4 に示した。また高周波を発振出力させないで試料なしの状態で測定した例を図 5 に示す。図 5 は外来ノイズを示している。図 3、図 4 から読み取ったピーク値とバックグラウンド(2 8 d B 。図 2~図 5 中に矢印で示す)の差(3 d B以上であったものに限る)を読み取り、上記式 2 に代入し、算出結果を  $I_0$  および I とした。尚、図 3 中×をつけた場所のピークは図 5 に示す外来ノイズ由来であるため、上記式 2 の対象外とした。

実施例および比較例の試験材について、それぞれ漏洩ノイズを測定し、それぞれ漏洩ノイズを測定し、 $I/I_0 \le 1$ . 2 を $\bigcirc$ とし、 $I/I_0 > 1$ . 2 を $\times$ と評価して表 2 に示した。

[0066]

金属イオンのその他に2種を含有する場合は、前述した金属イオン $Me_1$ 、 $Me_2$ に該当する

金属イオンのその他に1種を含有する場合は、前述した金属イオンMeに該当する

【表1】

ſ		編考								器		温		囪									
		有酸機	£)	A	æ,	ء ت	<b>2</b> 9 <	< 60	ပ	<u> </u>	ı	1		1	1 1	· I			1	<u> </u>	1		
		翻	(e)		≪.	∀ •	≪ <	¥	: «	Α.	et 1	<b></b>	ء د	ے <del>ر</del>	ATE	ATE	ATE	ATC	ATE	A+E	A+E	ATE	₩ 14
		グリコー ルウリル 樹脂	(P)	A	<b>,</b> A	ပ		æ æ	ر م	<u>_</u>	₩.	<b>m</b> (	،د	a. 	≪ ¢	<u>م</u> د	ء د	<u> </u>	٠٠-	<u>ں</u>	ت	S	がお話さられている。
		7)111	T & (C)	105	09	09	20	20	29	09	40	40	40	20	50	20	90 20	90	20	20	20	40	
その1) [組成]	等組成物	水分散性有機樹脂	) (C)	五色	0.15	0.20	0.40	0.90	0.80	0.20	0.40	0.14		0.15								0.50	*
	簽		-	=	<b>≪</b> ≪	: ≪	<b>*</b>	<b>m</b>	<b>29</b> C	ے د	ن د	V	V	⋖	₩	മ	В	ပ	ບ	ہ د	ہ ر -	×	10
<u></u>		大 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一	(a)		—	. ≺	: ⋖:	2	<b>m</b> s	0 8	) CC	, <b>c</b>	æ	<u> </u>	<u> </u>	æ	ں	_	<u>~</u>	2 00	_ p	ر م	を意味す
紙		1,5,5	ľ	N. 9-7	≪ ≅	a C	-	(E)	<u>بسر</u> ر	ء د	a	<b>B</b>	~	, cc	<u> </u>	<u> </u>	H	~	a #	a e	a <	<u> </u>	シ
		金属イオン	(a)	Ш	_	J_117	7 d-u2	4-02	1 0		1_117			7 n-p								7.n-P	は含有
				Mg M	A c	ء د	ų <b>#</b>	. K	ပ	1 =		١۷	2 0	<b>4</b> =	= 4	: د	> 1	Ξ	<b>≓</b>	ء د	٠.:	Ξ C	
	-	א לדני אוווו	8' lb<	A								_		_									
	-	<u>图</u>																				95 60 60 60 60 60 60 60 60 60 60 60 60 60	
	一十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二	照	類 板 (a) (b)	Mg Mn その他 バターン 相類 半均型	A H A P - A A A A A A A A A A A A A A A A A		$A \mid \Pi \mid \Gamma \mid A \mid C_{0-P} \mid C_{0-P} \mid D \mid A \mid A \mid 0$	A H A P Zn-P Ti-P E B B 0.	A - C H - B B B	A - A Zn-P NI-P G D C O.	A N II C LUI I	N C H 7n-p B B A 0.	A Lu D A 77-D B B A 0.	A II I I I I I I I I I I I I I I I I I	A H A P Zn-P B B A 0.	A H C H Zn-P B B B 0.	C = C = Zn-p H C B 0.	A H H C 7n-P B D C 0.			A H R ST-T	A H C P Zn-P Co-P D C A 0.	2

[0067]

【表2】

[組成比]

(その1のフブき)

座 征称 皮膜厚 (mm) d/b+c+d 有酸 機 6.3+0.7 **ಎ್ ಎ್** ಎ 3.6+0. (e) 強料組成物の組成比 26. 143 20. 333 31. 424 グリコー ルウコル 番脂 (g) (၁ 麦 水浴 在 板 数 (p) 搬 2.576 17.750 14.111 7.556 1.778 2.615 8.571 10.750 2.667 4.857 4.857 5.857 6.857 (a)金属イイント 12 11 11 11 11 12 13 圂

[0068]

【表3】

(その2)

表

胀

	編析		$\prod$	粼	田	() ()	7	3	<u>式</u>	数:	<u> </u>	
	<b>本</b>	Œ)	,		1 1	1	8	8	ı I	1	ı	
	崧	(e)		< <	¥ 4	Λ+F	<b>A</b>		A+F		< 4	
	ダリコー ルウリル 番脂	(P)	2	٥٠	ے د	ے د	ے د	,	ı			
		Ş	1.g (C)	90 90	09 5	00	) ()	000	2	ו נו	000	AC.
塗料組成物	水分散性有機做脂	(2)	平均粒径 (μm)	0.16	0.16	91.0	01.0	0.10	01.0	1 7	0.16	0.10
ابخد			種類	Y	V	V.	≪ •	₹	W.	1 .	W ·	A
	水溶性有機樹	盾 (b)	1	ی	၁	ပ	ن ر	اد	1	ပ	ပ	ပ
			1.9->	m	æ	മ	<b>@</b> (	В	1	<b>B</b>	<b>B</b>	8
	金属イオン	(a)	かの色	7-u-C	Zn-C	J-uZ	J-uz	Zn-C	ı	2n-C	Zn-C	Zn-C
	(A)	Ū	¥	م	٠ ٢	7	2	Р	i	М	۵,	Ы
	"		Mg	وا	ں د	ت	ပ	ပ	1	ပ	၁	ပ
			A		Ħ	H	Ξ.	H	ī		H	
	<b>毗</b> 包			4			⋖	_			V	
	蚕			9	22	23	24	25	26	22	28	20

" –" は含有しないことを意味する 金属イオンのその他は前述した金属イオンM e に該当する

[0069]

【表4】

黿淅

皮膜厚 (mm)d/b+c+d 0.30 0.30 0.30 0.30 0.00 0.00 0.00 [組成比] 00000000000  $\oplus$ 有酸複 27. 0+3. 0\*
20
20 9.0+1.0\* (e) (その2のコブき) 쩷 塗料組成物の組成比 26. 143 26. 143 25. 714 25. 714 25. 714 グリコー ルウリル 樹脂 (g) |水分散性| |有機樹脂| 55 55 55 55 55 55 55 (၁ 麦 ညညညစ 涨 (P) 2.857
2.857
4.286
4.286
4.286 20 20 20 20 20 安風人と (a) 21 22 23 24 24 25 26 27 28 29 窎

発明例

\*:酸Aの組成比+酸Eの組成比を示す

[0070]

【表5】

第 2 表 [評価結果]

例	耐食性	色調変化	光沢値	ブロッ キング 性	耐曲げ 性	耐指紋 性	耐傷つき性	耐溶剤 性	電磁 波シ ール ド性	備考
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 26 27 28 28 28 28 28 28 28 28 28 28 28 28 28	0000000000000	000000000000000000000000000000000000000	000000000000000000000000000000000000000	000000000000000000000000000000000000000	000000000000000000000000000000000000000	000000000000000000000000000000000000000	000000000000000000000000000000000000000	000000000000000000000000000000000000000	000000000000000000000000000000000000000	発 明 例
20 22 23 24	7 × 8 ©	× × ©	× △ ◎ ◎	× 0 0	× 0 0 0	× 0 0	× 0 0	× × ×	000×	比較例

#### 【図面の簡単な説明】

[0071]

【図1】図1は、平板状の電磁波シールド材の漏洩ノイズ測定用のブロック図を示す

【図2】図2は、図1に示す装置のA1筐体に供試材を載せずに、開口状態で測定したノイズの例である。

【図3】図3は、実用されている材料であるところの電気めっきぶりきを試験片とした場合の測定例である。

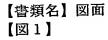
【図4】図4は、実施例8の測定例である。

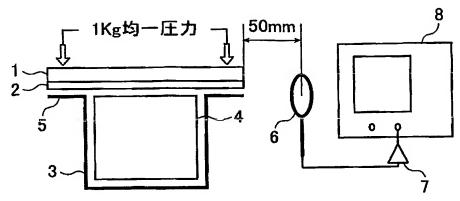
【図5】図5は、図1に示す装置のA1筐体に供試材を載せずに、開口状態で、かつ、高周波を発振出力させないで外来ノイズを測定した例である。

# 【符号の説明】

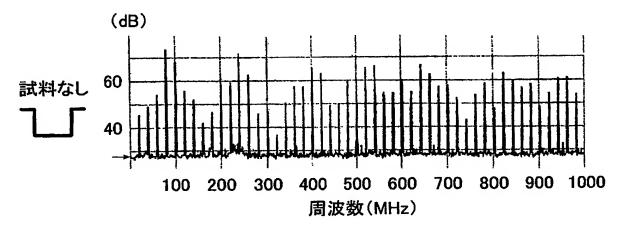
[0072]

- 1 · · · 試料
- 2・・・評価面
- 3···Al製筐体
- 4 · · · 2 0 M H z クロック
- 5・・・フチ
- 6・・・ループアンテナ
- 7・・・プリアンプ
- 8 ・・・スペクトラムアナライザー

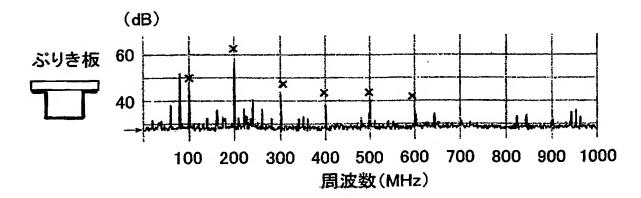




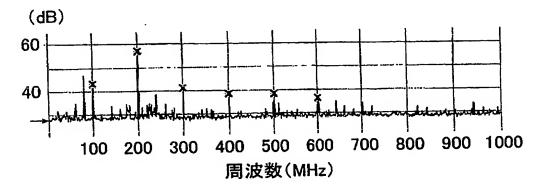
【図2】



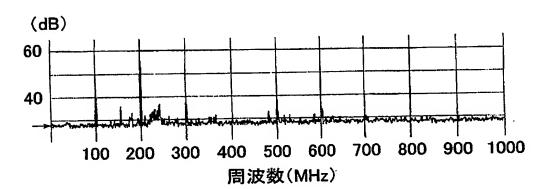
【図3】

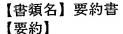






# 【図5】





【課題】塗料組成物の被覆工程および得られた黒色鋼板の使用の際に特別な排水処理が不要で、耐食性に優れ、さらに黒色化処理後の鋼板表面の色調変化が少なく、光沢の低下がなく、かつ耐傷つき性、耐指紋性にも優れるとともに、耐溶剤性および電磁波シールド性にも優れた表面処理皮膜を有する黒色鋼板の提供。

【解決手段】黒色化処理された Zn-Niめっき鋼板表面に、(a)金属イオン、(b)水溶性有機樹脂、(c)水分散性有機樹脂、(d)グリコールウリル樹脂、および(e)酸が添加された塗料組成物を塗布して形成された皮膜を有する黒色鋼板。

【選択図】なし

# 認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-401642

受付番号 50301978168

書類名 特許願

担当官 第五担当上席 0094

作成日 平成15年12月 4日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000001258

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号

【氏名又は名称】 JFEスチール株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100080159

【住所又は居所】 東京都千代田区岩本町2丁目12番5号 早川ト

ナカイビル3階 いおん特許事務所

【氏名又は名称】 渡辺 望稔

【選任した代理人】

【識別番号】 100090217

【住所又は居所】 東京都千代田区岩本町2丁目12番5号 早川ト

ナカイビル3階 いおん特許事務所

【氏名又は名称】 三和 晴子

特願2003-401642

出願人履歴情報

識別番号

[000001258]

1. 変更年月日

2003年 4月 1日

[変更理由]

名称変更 住所変更

住 所

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号

氏 名

JFEスチール株式会社